

W 2 2 5 5 - 0 1 .

TWO COMPONENT POLYURETHANE COATING COMPOSITION**Publication number:** JP11279484**Publication date:** 1999-10-12**Inventor:** PLOGMANN FRIEDRICH; LOMOELDER RAINER;
KOHLSTRUK STEPHAN DR**Applicant:** HUELS CHEMISCHE WERKE AG**Classification:****- international:** **C08G18/42; C08G18/02; C08G18/62; C08G18/72;
C08G18/79; C09D175/04; C08G18/00; C09D175/04;**
(IPC1-7): C08G18/42; C08G18/62; C08G18/72;
C08G18/79; C09D175/04**- european:** C08G18/02D; C08G18/62G6D; C08G18/79D4;
C09D175/04**Application number:** JP19980335468 19981126**Priority number(s):** DE19971052691 19971128**Also published as:**

EP0919581 (A2)

US6160075 (A1)

DE19752691 (A1)

Report a data error here**Abstract of JP11279484****PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a two component polyurethane coating composition having stability improved against the affection of environments without deteriorating mechanical stability.**SOLUTION:** This two component polyurethane coating composition consists mainly of (A) a polyol component and (B) a polyisocyanate component. Therein, the polyisocyanate component B comprises a polyisocyanate based on 2- methylpentane diisocyanate-1,5 in an amount of at least 30 wt.% and a polyisocyanate based on isophorone diisocyanate, wherein the total amount of both the polyisocyanates is 100 wt.%.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-279484

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 9 D 1/5/04		C 0 9 D 175/04
// C 0 8 G 18/42		C 0 8 G 18/42 Z
18/62		18/62
18/72		18/72 W
18/79		18/79 A
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 6 頁)		

(21) 出願番号	特願平10-335468	(71) 出願人	390009173 ヒュールス アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、デー45764 マルル、 パウルーパウマンーストラーセ、1
(22) 出願日	平成10年(1998)11月26日	(72) 発明者	フリードリッヒ ブロークマン ドイツ連邦共和国 カストロープーラウク セル ボルクハーゲナー シュトラーセ 48 エフ
(31) 優先権主張番号	1 9 7 5 2 6 9 1 . 8	(72) 発明者	ライナー ロメルダー ドイツ連邦共和国 ミュンスター ギガス シュトラーセ 40 ベー
(32) 優先日	1997年11月28日	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外3名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 2成分ポリウレタンコーティング組成物

(57) 【要約】

【課題】 機械的安定性を損なうことなく、環境の影響に対して改善された安定性を有する2成分ポリウレタンコーティング組成物を提供する。

【解決手段】 主として：

A) ポリオール成分、

B) ポリイソシアネート成分

を含有する2成分ポリウレタンコーティング組成物において、ポリイソシアネート成分B) が、2-メチルペンタンジイソシアネート-1, 5を基礎とするポリイソシアネート少なくとも30重量%およびイソホロンジイソシアネートを基礎とするポリイソシアネートを含有し、その際双方のポリイソシアネートの合計は100重量%であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主として：

A) ポリオール成分、

B) ポリイソシアネート成分

を含有する2成分ポリウレタンコーティング組成物において、ポリイソシアネート成分B)が2-メチルペンタンジイソシアネート-1,5を基礎とするポリイソシアネート少なくとも30重量%およびイソホロンジイソシアネートを基礎とするポリイソシアネートを含有し、その際双方のポリイソシアネートの合計は100重量%であることを特徴とする2成分ポリウレタンコーティング組成物。

【請求項2】 MPDIを基礎とするポリイソシアネートとして、2,3〜5の平均官能価を有する、ピウレット、ウレトジオンおよび/またはイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを、アロファネート変性形でも含有することを特徴とする請求項1記載の2成分ポリウレタンコーティング組成物。

【請求項3】 IPDIを基礎とするポリイソシアネートとして、2,3〜4の平均官能価を有する、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを、アロファネート変性形でも含有することを特徴とする請求項1または2記載の2成分ポリウレタンコーティング組成物。

【請求項4】 イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを含有することを特徴とする請求項1から3までのいずれか1項記載の2成分ポリウレタンコーティング組成物。

【請求項5】 残留モノマー含量<0.5重量%を有するポリイソシアネートを含有することを特徴とする請求項1から4までのいずれか1項記載の2成分ポリウレタンコーティング組成物。

【請求項6】 MPDIおよびIPDIのジイソシアネート混合物の接触三量体化によって得られるイソシアヌレートを基礎とするポリイソシアネートを含有することを特徴とする請求項1から5までのいずれか1項記載の2成分ポリウレタンコーティング組成物。

【請求項7】 ポリオール成分A)として、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル共重合体を、単独かまたはヒドロキシル基含有飽和ポリエステル樹脂および/またはウレタン基およびエステル基含有ポリオールとの組合せで含有することを特徴とする請求項1から6までのいずれか1項記載の2成分ポリウレタンコーティング組成物。

【請求項8】 OH:NCOの化学量論的比として表される、成分A)およびB)の架橋比が、1:0.8〜1:1.5であることを特徴とする請求項1から7までのいずれか1項記載の2成分ポリウレタンコーティング組成物。

【請求項9】 溶剤および助剤を含有することを特徴とする請求項1から8までのいずれか1項記載の2成分ポ

リウレタンコーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、環境の影響および機械的外力に対して高い安定性を有する2成分のポリウレタンコーティング組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】脂肪族および脂環式ポリイソシアネートを基礎とする2成分のポリウレタンコーティング(2K-PUR)は、その高い耐候性、耐黄変性および耐薬品性のため公知である。従って、該コーティングは、自動車一次塗装の分野で上塗りラッカーないしはクリヤラッカーとして適用される(W. Wierzchorek: Stoye/Freitag, Lackharze, 215ページ以降、C. Hanser出版、1996年)。このものは、殊に古典的上塗りラッカーに比べて、環境の影響に対する高い安定性により優れている(R. Rytz, Paint&Coatings industry, 1997年3月、36ページ)。ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)のポリイソシアネートを基礎とする2K-PURコーティングの環境の影響に対する安定性は、HDIのイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネート(IPDI)の混合物の使用によって著しく改善された(WO93/05090号)。

【0003】ポリイソシアネート混合物中のIPDIポリイソシアネートの高い分量は、ガラス転移温度の上昇に基づき環境の影響に対する安定性をさらに改善するが、たとえば耐掻き傷性または自動洗車装置安定性におけるような機械的外力に対する安定性を損なう(Industrie Lackierbetrieb, 61巻、30ページ(1993年))。自動車一次塗装に対する品質要求が不断に上昇する背景に鑑み、必要な性質をさらに改善する努力が追求される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、機械的安定性、殊に耐掻き傷性または自動洗車装置安定性を損なわずに、環境の影響に対する改善された安定性を有する2K-PURコーティング組成物を見出すことであつた。

【0005】

【課題を解決するための手段】この課題は、本発明による2K-PURコーティング組成物によって解決された。

【0006】本発明の対象は、主として：

A) ポリオール成分、

B) ポリイソシアネート成分

を含有する2K-PURコーティング組成物であり、ポリイソシアネート成分B)が、2-メチルペンタンジイソシアネート-1,5を基礎とするポリイソシアネート少なくとも30重量%およびイソホロンジイソシアネ

ートを基礎とするポリイソシアネートを含有し、その際双方のポリイソシアネートの合計は100重量%であることを特徴とする。

【0007】MPDIを基礎とするポリイソシアネートは公知である(DE3151855号、DE3151853号、DE3227779号)。DE3151854号には、MPDIイソシアヌレート为基础とするポリウレタンコーティングの、他のポリイソシアネートに比べて改善された240℃における熱安定性が記載されている。MPDIないしはHDIイソシアヌレートを基礎とするPURコーティングの耐薬品性の比較は、異なる安定性水準に関して何の示唆も生じなかった。

【0008】課題の解決は、HDIポリイソシアネートを基礎とする相応する2K-PUR系に比べて、環境の影響に対する安定性および機械的外力に対する良好な安定性に関して明瞭な性質の改善が期待できなかった限りにおいて驚異的であった、それというのもポリイソシアネートの製造のために使用されたジイソシアネートHDIないしはMPDIは構造上非常に類似であるからである(DE3151854号)。

【0009】ポリイソシアネート成分B)は、2-メチルペンタンジイソシアネート-1, 5を基礎とするポリイソシアネート少なくとも30重量%およびイソホロンジイソシアネートを基礎とするポリイソシアネートを含有する。

【0010】MPDIを基礎とするポリイソシアネートとしては、ビウレット、ウレトジオンおよび/またはイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート(DE3151855号、DE3151853号、DE3227779号)を、原則的にEP535483号に記載されたように、アロファネート変性形でも、使用することができる。平均官能価は、2.3~5である。好ましい実施形においては、蒸留分離により残留モノマー含量<0.5重量%を有するポリイソシアネートが使用される。イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートがとくに好ましい。

【0011】IPDIを基礎とするポリイソシアネートとして、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート(US-P 4454317号)が、原則的にEP535483号に記載されたように、アロファネート変性形でも、好んで使用される。

【0012】IPDIポリイソシアネートの平均官能価は、2.3~4である。好ましい実施形においては、蒸留分離により残留モノマー含量<0.5重量%を有するポリイソシアネートが使用される。とくに好ましくは、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートが使用される。

【0013】純ジイソシアネートのイソシアヌレート基礎のポリイソシアネートの物理的混合物の外に、他の実施形において、原則的にDE3033860号に記載さ

れたように、MPDIおよびIPDIのジイソシアネート混合物の接触三量体化により得られるイソシアヌレート基礎のポリイソシアネートを使用することができる。

【0014】ポリオール成分A)としては、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル共重合体が適当であり、ヒドロキシル基含有飽和ポリエステル樹脂および/またはウレタン基およびエステル基含有ポリオールとの組合せも適当である。

【0015】ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル共重合体としては、たとえばWO93/15849号またはDE19529124号にも記載されているようなモノマー組成の樹脂を使用することができる。その際、モノマーとして(メタ)アクリル酸の配分使用により調節される(メタ)アクリル共重合体の酸価は0~15、とくに3~10であるべきである。(メタ)アクリル共重合体の数平均分子量(ポリスチロール基質に対するゲル透過クロマトグラフィーにより決定)は、とくに2000~20000であり、ガラス転移温度はとくに-10~+60℃である。本発明により使用される(メタ)アクリル共重合体の、ヒドロキシルアルキル(メタ)アクリレートの配分使用により調節されるヒドロキシル含量は、とくに70~250mg KOH/g、とくに好ましくは90~190mg KOH/gである。

【0016】本発明による適当なポリエステルポリオールとしては、たとえばStoye/Freitag, Lackharze, C. Hanser出版、1996年、49ページまたはWO93/15849号にも記載されているような、ジカルボン酸およびポリカルボン酸およびジオールおよびポリオールからなるモノマー組成を有する樹脂が挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、たとえばTONE(Union Carbide Corp.)またはCAPA(Solvay/Interox)の名称で入手できるような、低分子量のジオールおよびトリオールに対するカプロラク톤の重付加生成物も使用される。計算により決定した平均分子量は、とくに500~5000、とくに好ましくは800~3000であり、平均官能価は2.0~4.0、好ましくは2.0~3.5である。

【0017】本発明により使用されるウレタン基およびエステル基含有ポリオールとしては、原則的には、EP140186号に記載されているようなポリオールが挙げられる。その製造のためにトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI)、IPDIまたはMPDIが使用される、ウレタン基およびエステル基含有ポリオールが好まれる。分子量はとくに500~2000であり、平均官能価は2.0~3.5である。

【0018】本発明による2K-PURコーティング組成物は、通例ラッカー技術において公知の溶剤および安定剤、遮光剤、触媒、流展剤またはたとえばいわゆる“垂れ調節剤(sag control agent

s) ”のようなレオロジー助剤、ミクロゲルまたは熱分解法二酸化ケイ素のような助剤を典型的濃度で含有する。

【0019】触媒としては殊に、たとえば有機Sn(IV)化合物、Sn(II)化合物、Bi化合物または第三級アミンのような2K-PUR技術の分野で実証されたかかる触媒が挙げられる。

【0020】助剤は通常成分A) 中へ混入される。

【0021】必要な場合、成分A) 中へ塗料技術において通例の無機または有機有色顔料を混入することができる。

【0022】本発明によるコーティング組成物を希釈するための溶剤としては、好ましくは芳香族および/またはエステル基含有の非プロトン性溶剤が使用される。

【0023】加工前に、成分A) およびB) は密接に混合される。双方の成分の混合比は、成分A) のヒドロキシル含量および成分B) のイソシアネート含量から、OH:NCOの比として表される所望の化学量論を考慮して判明する。本発明によれば、OH:NCOの好ましい比は1:0.8~1:1.5、とくに好ましくは1:0.9~1:1.3である。

【0024】本発明によるコーティング組成物は、吹付け、浸漬、ローラー塗りまたは刷毛塗りのような公知方法により塗布することができる。その際、コーティングすべき支持体は、既に他のラッカー層を備えていてもよい。本発明によるコーティング組成物は、クリヤラッカーとしてとくに適当であり、その際この組成物はいわゆるウェット イン ウェット法(Nass-in-Nass-Verfahren)で下地ラッカー層上に塗布し、引き続き双方のラッカー層と一緒に硬化させる。

【0025】本発明によるコーティング組成物の硬化は、温度上昇により促進することができる。硬化は、好ましくは20~200℃の範囲内で行われる。

【0026】本発明を次の例により詳説する。

【0027】

【実施例】例1

MPDIを基礎とする、イソシアヌレート基礎のポリイソシアネートは、DE3151855号により、MPDIの接触三量体化および引き続く薄層蒸留による残留モノマー分離によって得られた。高粘度生成物を、90重量%の酢酸ブチルに溶解した。溶液は、次の特性データ

によって特徴づけられた：粘度(23℃)：3500mPas；NCO含量：19.4%；モノマーのMPDI：0.3重量%。

【0028】例2~3および比較例4~5

比較例4(例2に対し)および比較例5(例3に対し)は、HDIポリイソシアネート(脂肪族)およびIPDIポリイソシアネート(脂環式)のポリイソシアネート混合物を使用する技術水準を示す。例2および3は、本発明によるMPDIポリイソシアネート(脂肪族、例1)およびIPDIポリイソシアネート(脂環式)のポリイソシアネート混合物を使用する本発明によるコーティング組成物を含有する。

【0029】2K-PUR-コーティング組成物の配合のために、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル共重合体MACRYNAL SM 510 N(Hoechst-Vianova Resins)を使用した。樹脂の特性データ：OH含量150mgKOH/g；Tg：+30℃。

【0030】透明な2K-PUR-コーティング組成物(クリヤラッカー)を、表に記載した量割合により配合し、化学量論OH:NCOはすべての場合に1:1であった。クリヤラッカーの粘度は、20℃におけるDIN-4-カップ中での流出時間として測定して、約20秒であった。環境の影響および機械的外力に対する安定性を調べるために、吹付け塗布後5~10分環境温度で排気した、Herberts社のメタリック下地ラッカー(STANDOXVWL97A Diamantsilber)上に、クリヤラッカーをウェット-イン-ウェット法で同様に吹付け塗布により適用した。室温で5分の排気時間および130℃で30分後に硬化した。クリヤラッカーの乾燥塗膜の層厚はその都度約30μmであり、全塗膜の層厚は約45μmであった。

【0031】硬化した2K-PUR-コーティングの一般的な機械的特性データを確かめるために、クリヤラッカーを約35μmの乾燥塗膜の層厚で、リン酸塩処理した鋼板(Bonder 26)上に適用し、130℃で30分硬化した。

【0032】第1表：クリヤラッカーの配合成分の重量部(%)

【0033】

【表1】

	例 2	例 3	例 4 (比較)	例 5 (比較)
脂肪族/脂環式ポリウソシアネート (固体樹脂)の重量比	7/3	1/1	7/3	1/1
MPDI ポリイソシアネート (例1)	12.0	9.0		
HDI ポリイソシアネート (イソシア ヌレートベースの脂肪族ポリイソシア ネート) (DESMODUR N3390, Bayer AG (90%))			11.8	9.2
IPDI ポリイソシアネート (イソシア ヌレートベース、脂環式ポリイソシ アネート)、(VESTANAT T 1890 L, Hüls AG (70 %))	6.6	11.5	6.6	11.8
MACRYNAL SM 510 N (Hoechst-Vianova Resins)	46.5	46.4	46.3	47.3
オクタン酸Ca (4% Ca) (Borchers)	0.8	0.8	0.8	0.8
DBTL (酢酸ブチル中1%)	0.43	0.66	0.43	0.65
TINUVIN 292 (CIBA-GEIGY), キシロール中 8%	2.8	2.8	2.7	2.8
TINUVIN 900 (CIBA-GEIGY), キシロール中 8%	2.8	2.8	2.7	2.8
DBE (二塩基性エステル) (Du Pont)	4.6	2.6	4.5	2.6
Fluorad FC 430 (3M), 酢酸ブチル中10%	2.0	2.0	2.0	1.9
酢酸ブチル	10.8	10.8	11.1	10.1
キシロール	10.7	10.7	11.1	10.1

【0034】第2表：硬化したクリヤラッカー塗膜の機
械的特性データ【0035】
【表2】

	例 2	例 3	例 4 (比較)	例 5 (比較)
乾燥塗膜厚 [μm]	35	30	33	40
押し込み硬さ (Buchholz) (DIN 53153)	125	143	111	111
振子型衝撃硬さ (König) [s] (DIN 53157)	192	197	194	201
エリクセン試験の凹み [mm] (DIN 53156)	5.5	4.0	7.0	6.5
スーパーベンジン安定性*	1	1	1	1
球衝突試験 (Gardner) 直接 [lb で]	60	40	>80	30

【0036】* 硬化したラッカー塗膜に対するスーパーベンジンの作用時間30秒、引き続き安定性の視覚判断：1：非常に良好、2：良好、3：平均的、4：不良、5：非常に不良。

【0037】環境の影響に対する硬化したクリヤラッカーの安定性は、化学試薬（20%の硫酸（酸性雨に対する安定性））ならびにパンクレアチンの50%分散液（鳥排泄物安定性）によりシミュレートした。その際、試薬の液滴（約0.25ml）を2層構造（メタリック下引ラッカー上にクリヤラッカー）に塗布した薄板上に約2cm間隔で設け、温度勾配炉（BYK-Gardner）中で30分、35～80℃の線形温度勾配で処理し

た。引き続き、薄板を水で洗浄し、24時間後に評価した。クリヤラッカーの最初の認めうる腐食の範囲ならびに下塗塗膜の腐食を含めて重大な破壊の範囲を耐酸性の評価に用いた。パンクレアチン安定性の尺度としては、クリヤラッカー中に明白な印しを認めることのできた温度を記載した。機械的外力に対する安定性は、リン酸塩処理した鋼板（Bonder 26）上の2層ラッカー塗装での掻傷試験で調べた。塗装した薄板は、薄板の寸法に適合した槽中に水平に置き、掻傷媒体（Leneta Standardized Scrab Medium, Leneta Co. 社、Ho-Ho-Kus, N. J., USA）の0.1%懸濁液100mlで覆っ

た。次いで、面積約1.5cm²のタンポンを、薄板上で約1kgの負荷重量で全長にわたり往復行程で運転する。150往復行程後、薄板を取り出し、水で洗浄し、環境温度で乾燥する。24時間後、試験範囲の種々の個所で塗装の光沢を20°および60°の角度で測定する。平均値を用いる。塗装の耐搔傷性の尺度としての光

沢損失を、出発値(試験前の光沢値)に対する差異として表わす。

【0038】第3表:シミュレートした環境の影響および機械的外力に対するクリヤラッカーの安定性

【0039】

【表3】

	例 2	例 3	例 4 (比較)	例 5 (比較)
耐酸性、右記温度【℃】における最初の腐食	72	72	66	69
耐酸性、右記温度【℃】における強い腐食	74	75	74	73
右記温度【℃】までのイソクレアチン安定性	> 80	> 80	61	74
搔傷安定性、Δ 光沢 60°	8	9	6	8
搔傷安定性、Δ 光沢 20°	12	20	12	21

【0040】結果は、脂肪族ポリイソシアネート成分としてMPDIポリイソシアネートまたはHDIポリイソシアネートを使用する場合、脂肪族ポリイソシアネート／脂環式ポリイソシアネートの比較可能な比において、機械的外力(搔傷試験)に対する比較可能な安定性が生

じることを示す。しかし、MPDIポリイソシアネートおよびIPDIポリイソシアネートを基礎とするポリイソシアネート成分(例2および3)の使用は、環境の影響に対し著しく改善された安定性を生じる。

フロントページの続き

(72)発明者 シュテファン コールシュトルク
ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン
ゲーテシュトラッセ 3